CI

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-230244 (P2001-230244A)

(43)公開日 平成13年8月24日(2001.8.24)

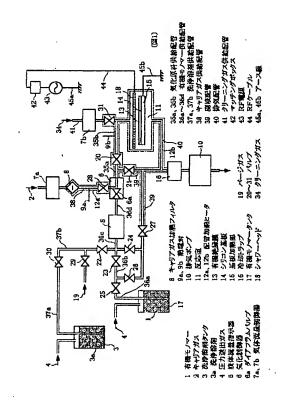
(51) Int.Cl.'		FΙ	テーマコード(参考)
HO1L 21/312		H01L 21/312	A 4G075
B 0 1 J 19/08		B 0 1 J 19/08	H 4J032
C 0 8 G 61/02		C 0 8 G 61/02	5 F 0 3 3
H01L 21/768	3	H01L 21/90	S 5F058
		審查請求有請求	マスティス では できまり できまり できまり できまり できまり できまり できまり できまり
(21)出願番号 特顧2000-42209(P2000-42209)		(71)出願人 000004237	
		日本電気株式	会社
(22) 出願日	平成12年2月21日(2000.2.21)	東京都港区芝五丁目7番1号	
		(72)発明者 川原 潤	
		東京都港区芝	五丁目7番1号 日本電気株
		式会社内	
		(72)発明者 多田 宗弘	
		東京都港区芝	五丁目7番1号 日本電気株
		式会社内	
		(74)代理人 100096253	
		弁理士 尾身	計 祐助
	·		
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 絶縁膜の形成方法および多層配線

(57)【要約】

【課題】 半導体基板上の低誘電率高分子膜の形成において、高耐熱性とCMP耐性を有する配線層間絶縁膜を効率良く成長させる製造方法を提供する。

【解決手段】 ジビニルシロキサン・ビス・ベンゾシクロブテン・モノマーを気化制御器6にて気化し、反応室11に導入し0.2W/ cm^2 以下の低パワープラズマ中に7.5C以上に加熱された基板1.4上にプラズマ中に7.5C以上に加熱された基板1.4上にプラズマ重合ジビニルシロキサン・ビス・ベンゾシクロブテン膜を放長させて高耐熱性を有するベンゾシクロブテン膜を効率よく成膜できるようにする。また、成長初期には低成長に力として相対的に誘電率の小さいプラズマ重合ジビニルシロキサン・ビス・ベンゾシクロブテン膜を成長にカシロキサン・ビス・ベンゾシクロブテン膜を連続的に成長させることで膜表面の機械強度を増強してCMP耐性を確保する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 気化したベンゾシクロブテン・モノマー を反応室内に導入し、プラズマ雰囲気中にて、加熱ステ ージ上に載置された基板上に前記ベンゾシクロブテン・ モノマーを骨格に含むプラズマ重合高分子膜を成膜する 工程を含む絶縁膜の形成方法において、前記加熱ステー ジは350℃以上に加熱されていることを特徴とする絶 縁膜の形成方法。

【請求項2】 プラズマを生成するために印加される高 周波パワーが $0.20W/cm^2$ 以下であることを特徴 とする請求項1記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項3】 前記ベンゾシクロブテン・モノマーがシ ャワーヘッドを介して前記反応室へ導入され、前記高周 波パワーが前記シャワーヘッドに印加されることを特徴 とする請求項2記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項4】 プラズマを生成するために印加される高 周波電圧が、2周波の重畳されものであることを特徴と する請求項1~3の何れかに記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項5】 気化した有機モノマーを反応室内に導入 た基板上に前記有機モノマーを骨格に含むプラズマ重合 高分子膜を成膜する工程を含む絶縁膜の形成方法におい て、前記反応室内の成膜ガスの圧力を段階的に若しくは 連続的に高くして、成膜される絶縁膜の基本的化学組成 を変化させることなく物理的特性を変化させることを特 徴とする絶縁膜の形成方法。

【請求項6】 前記加熱ステージは350℃以上に加熱 されていることを特徴とする請求項5記載の絶縁膜の形 成方法。

【請求項7】 前記ベンゾシクロブテン・モノマーまた は前記有機モノマーが、ジビニルシロキサン・ビス・ベ ンゾシクロブテン・モノマーであることを特徴とする請 求項1~6の何れかに記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項8】 前記プラズマ重合高分子膜を成膜する工 程に続けて無機絶縁膜の成膜する工程が付加され、両成 膜工程間において真空状態が維持されることを特徴とす る請求項1~7の何れかに記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項9】 前記プラズマ重合高分子膜を成膜する工 程に先立って無機絶縁膜を成膜する工程が付加され、両 成膜工程間において真空状態が維持されることを特徴と する請求項1~8の何れかに記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項10】 前記無機絶縁膜の成膜工程に続けてさ らにプラズマ重合高分子膜を成膜する工程が付加され、 以下、必要に応じて無機絶縁膜の成膜工程とプラズマ重 合高分子膜の成膜工程が繰り返され、かつ、各成膜工程 間において真空状態が維持されることを特徴とする請求 項8記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項11】 前記無機絶縁膜の成膜する工程での基 板温度が前記プラズマ重合高分子膜を成膜する工程での 基板温度以下であることを特徴とする請求項8~10の 50 がある。

何れかに記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項12】 導電性プラグが埋設された層間絶縁膜 と、配線が埋設された配線間絶縁膜とが積層されている 多層配線において、前記層間絶縁膜および前記配線間絶 縁膜の内の少なくとも一つの絶縁膜は、化学組成が実質 的に同一で最下層部より最上層部の方が密度が高くかつ 密度が段階的若しくは連続的に高くなされているプラズ マ重合高分子膜を含んでいることを特徴とする多層配 線。

10 【請求項13】 前記層間絶縁膜または前記配線間絶縁 膜は、前記プラズマ重合高分子膜の上層または下層に薄 膜の無機絶縁膜を有していることを特徴とする請求項1 2記載の多層配線。

【請求項14】 前記プラズマ重合高分子膜がプラズマ 重合ベンゾシクロブテン膜であることを特徴とする請求 項12または13記載の多層配線。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体集積回路の し、プラズマ雰囲気中にて、加熱ステージ上に載置され 20 多層配線間を絶縁する絶縁膜に有用な絶縁膜の形成方法 およびこの絶縁膜を用いた多層配線に関し、特にプラズ マ重合ベンゾシクロブテンポリマーなどのプラズマ重合 有機高分子膜を含む絶縁膜の形成方法とこの絶縁膜を用 いた多層配線に関するものである。

[0002]

【従来の技術】半導体集積回路のデザインルールは不断 に縮小を続けており、それに伴い配線信号遅延による性 能の劣化が顕在化している。つまり、半導体集積回路の 配線信号遅延は配線のCR時定数(C:配線容量、R: 配線抵抗)によって決まるところ、配線幅の減小による 30 配線抵抗の増大と配線間隔および層間膜膜厚の減少によ る配線間容量の増大により、配線のCR時定数が増大し つつある一方で、トランジスタサイズが縮小され素子の 動作高速化が進められたことにより、配線遅延がトラン ジスタのスイッチング速度に追従できない状態が現実の ものとなりつつある。現在、半導体集積回路の配線材料 にはA1合金が主として使用されているが、配線の低抵 抗化のためには銅配線や銀配線の方が有利である。一 方、配線間容量を低減するために、現在のシリカ(Si 40 O2) 系絶縁膜よりも誘電率の低い絶縁膜材料が検討さ れている。誘電率の低い絶縁膜としては、フッ素添加シ リカ(SiOF)やポーラスシリカなどの無機絶縁膜と 有機高分子膜(有機絶縁膜)が知られている。而して、 フッ素添加シリカには膜中のフッ素と水分あるいは水素 との反応によるフッ酸で配線金属の腐食の発生や、フッ 素抜けによる誘電率の増大などの問題がある。一方、ポ ーラスシリカは比誘電率2以下が可能である点が期待さ れている。しかしながら、微少空孔の中への水分凝縮で 比誘電率が増大したり、絶縁耐圧が低下したりする課題

4

【0003】現在、半導体集積回路上の多層配線間を絶縁する層間絶縁膜/配線間絶縁膜として、耐熱性・耐熱性・耐熱性に優れた有機高分子膜の開発が急がれている。計れないことが表生であり、またその有機高分子膜の骨格たる有機ととして、有機を上でが多。この種有機高分子膜の成長方とで、有機を上でいる。この種有機高分子膜の成長方とで、有機を上でいる。こので、有機を上での蒸発法が知られている。ここで、有機を上でが生じ、有機が関するものを構成単位として重合反応が生じ、有機高分子である。との場合、有機であるスピンコーティング法とうとは、有機の従来技術であるスピンコーティング法は、有機高分子膜の成長に広く用いられている方法である。この場合、有機をノマーは溶媒に溶解されており、成膜過

程では溶媒の除去と原料の加熱処理(ベーキング)によりモノマーの重合反応を生じさせる。この結果、2次元あるいは3次元の架橋構造を形成した高分子膜が形成される。生成物である有機絶縁膜を構成する骨格となるのは、有機溶剤に溶けていた有機モノマーの構造である。

[0004]

【0005】 【化2】

【0006】例えば、T.M.Stokich、Jr.、W.M.Lee、R. A. Peters: "REAL-TIME FT-IR STUDIESOF THE REACTION KINETICS FOR THE POLYMERIZATION OF DIVINYL SILOXAN E BISBENZOCYCLO BUTENE MONOMERS" (Material Research Symposium Proceedings Vol. 227 pp. 103-114, 1991) に記載された方法では、化1に示すジビニルシロキサン ・ピス・ベンゾシクロブテン・モノマーをメシチレンに 溶解させた溶剤をスピン塗布した後、100℃でベーク して溶媒であるメシチレンを除去する。その後、さらに 300℃~350℃まで加熱するとベンゾシクロブテン 中の炭素4員環の熱開環重合反応により、化2に示す、 ジビニルシロキサン・ビス・ベンゾシクロプテン・モノ マーを骨格とした3次元分子鎖を有するジビニルシロキ サン・ピス・ベンゾシクロブテン高分子膜が得られる。 【0007】第2の従来技術の例としては、特開平11 -17006号公報により、有機モノマーを蒸発させ

を得る方法が提案されている。図13は、上記公報にて 提案された、有機モノマーの直接気化による有機膜成長 装置の概略構成図である。有機モノマー1を気化器85 内に導入し、減圧下で加熱して液状有機モノマーを蒸発 させ、気体化有機モノマー1aを発生させる。反応室8 1内は排気ポンプ80により、気化器85および原料配 1内は排気ポンプ80により、気体化有機モノマー1a は原料配管86を通って反応室81に送られる。気体化 有機モノマー1aは、基板加熱部84により加熱された 半導体基板83の表面に吸着し、基板加熱部84から供 給される熱エネルギーによって重合反応して架橋構造を 形成し、有機高分子膜82を形成する。

間絶縁膜92に形成された配線溝内には、第1バリア膜 93aを介して第1銅ダマシン配線93が形成されてい る。その上には第2層間絶縁膜94が形成され、該第2 層間絶縁膜94に開孔されたピアホール内には第2バリ ア膜95aを介して銅ビアプラグ95が形成されてい る。さらに、その上には、有機高分子からなる第2配線 間絶縁膜96が形成され、該第2配線間絶縁膜96に形 成された配線構内には、第3バリア膜97aを介して第 2銅ダマシン配線97が形成されている。このようなダ マシン構造の配線やピアプラグは、以下のようにして作 製される。フォトリソグラフィ法を適用して絶縁膜に配 線溝またはピアホールを開設しバリア膜と銅などの導電 性材料を堆積した後、CMP (化学的機械研磨: chemic almechanical polishing) により、絶縁膜上の導電性 膜を研磨・除去して、配線溝またはピアホール内に導電 性材料を埋め込む。

[0009]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述し た従来の技術には、以下に述べる技術課題があった。ま ず、第1の従来技術であるスピンコーティング法の場 合、有機モノマーを溶剤に溶かし、この溶剤をスピン塗 布する。スピン塗布膜をベーク炉中で加熱して、まず溶 剤を除去した後、さらに高温で加熱して有機モノマーの 高分子化反応を生じさせて有機高分子膜を形成するわけ であるが、溶剤の除去は溶液を塗布した半導体基板を加 熱することにより行うため、溶液中から溶媒のみを脱離 させることになる。したがって、塗布溶液中に溶媒が残 留する可能性があり、その残留した溶媒が成膜後の熱処 理時に脱離しその上層に形成された配線や絶縁膜を剥離 させるなどして、結果として、信頼性、耐熱性を低下さ せる原因となる。また、スピン塗布法は、下地となる基 板に対しモノマー溶液の濡れ性が悪い場合、あるいは成 膜された膜とその下地となる半導体基板表面との密着性 が悪い場合、密着強化剤と称する別の溶液を塗布する必 要がある。密着強化剤においても溶媒を使用することが 多く、熱処理時の溶媒の脱離が完全に行われない可能性 は同様に存在し、さらには密着強化剤そのものが膜中に おいて最も耐熱性の低い材料である場合があるため、形 成される高分子膜の耐熱性を劣化させる原因となる。

【0010】また、第2の従来技術である有機モノマーの直接気化法では、有機モノマーは気相を保ったまま、キャリアガスと共に加熱された基板上に輸送される。この場合、有機モノマーがウエハ表面に吸着し、これらがウエハ表面に拡散して重合反応を起こして高分子膜が形成される。一般に、その重合度の低下に伴って、有機高分子膜の再気化温度(耐熱温度)は低下する。重合反応を促進するため基板温度を高温とすると、モノマーの吸着効率が著しく低下して有機高分子膜の成長速度が低下してしまう。成長基板温度を十分高くしておけば、少なくとも得られる有機高分子膜の耐熱温度はその成長基板

温度以上となることが期待されるところ、従来技術では、例えば上記特開平11-17006号公報に記載されているように、250℃程度と基板温度を十分に高く設定することができなかったため、耐熱性の高い有機高分子膜を得ることができなかった。

6

【0011】而して、図14に記載したように配線間に 存在する高分子有機膜(第1、第2配線間絶縁膜)の比 誘電率は低いほど配線間の寄生容量が小さくなる。一 方、これらの配線間絶縁膜膜の表面にはバリア膜や銅膜 10 が成膜され、その後のCMP工程でこれらの導電性膜は 除去される。その際、СМРの応力で膜剥がれが生じな いように特に下地膜(第1、第2配線間絶縁膜)には十 分な機械強度と密着性が要求される。さらに、下地膜表 面はバリア膜が除去された後、少なくともある期間直接 研磨される。このCMP工程に耐える機械強度も必要と なる。有機高分子膜を低誘電率化すると機械的強度が低 下するため、低誘電率化と機械強度確保の両立は困難で ある。例えば、2種類のモノマーを用いて、化学組成の 異なる、誘電率の低い膜と機械的強度の高い膜とを積層 20 することにより低誘電率と機械的強度を兼ね備えた高分 子膜を形成することもできるが、この場合気化器が複数 台必要となり装置コストの増大を招く外成膜工程が複雑 化する。

【0012】本発明の課題は、上述した従来技術の問題点を解決することであって、その目的は、第1に、十分な耐熱性を有する有機高分子膜を実用化可能な成膜速度にて形成できるようにすることであり、第2に、機械強度を確保しつつ実効的な比誘電率の低い有機高分子膜を効率よく形成しうるようにすることである。

[0013]

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明によれば、気化したベンゾシクロブテン・モノマーを反応室内に導入し、プラズマ雰囲気中にて、加熱ステージ上に載置された基板上に前記ベンゾシクロブテン・モノマーを骨格に含むプラズマ重合高分子膜を成膜する工程を含む絶縁膜の形成方法において、前記加熱ステージは350℃以上に加熱されていることを特徴とする絶縁膜の形成方法、が提供される。そして、好ましくは、0.2W/cm²以下の低パワープラズマ中にて40 成膜が行われる。

【0014】上記の目的を達成するため、もう一つの本発明によれば、気化した有機モノマーを反応室内に導入し、プラズマ雰囲気中にて、加熱ステージ上に載置された基板上に前記有機モノマーを骨格に含むプラズマ重合高分子膜を成膜する工程を含む絶縁膜の形成方法において、前記反応室内の成膜ガスの圧力を段階的に若しくは連続的に高くして、成膜される絶縁膜の化学組成を変化させることなく物理的特性を変化させることを特徴とする絶縁膜の形成方法、が提供される。

くとも得られる有機高分子膜の耐熱温度はその成長基板 50 【0015】上記の目的を達成するため、さらにもう一

つの本発明によれば、導電性プラグが埋設された層間絶 緑膜と、配線が埋設された配線間絶縁膜とが積層されて いる多層配線において、前記層間絶縁膜および前記配線 間絶縁膜の内の少なくとも一方は、化学組成が同一で最 下層部の誘電率より最上層部が誘電率の方が高くかつ誘 電率が段階的若しくは連続的に高くなされているプラズ マ重合高分子膜を含んでいることを特徴とする多層配 線、が提供される。

【0016】[作用]本発明によれば、気化させた有機 モノマーを0.2W/cm²以下の低パワープラズマ中 に導入することで、気相中で有機モノマーを部分重合化 させて実効分子量を大きくして、350℃以上例えば4 00℃に加熱された基板上であっても吸着効率をあげ、 かつその再揮発効率を下げることで、400℃以上の耐 熱性を有するプラズマ重合高分子膜を効率よく得ること ができる。さらに、成長圧力を変化させるだけで、1種 類の有機モノマーの気化ガスから相対的に誘電率の小さ い第1のプラズマ重合高分子膜上に緻密な第2のプラズ マ重合高分子膜を効率良く得ることができる。下地に位 置する第1のプラズマ重合高分子膜は配線間寄生容量低 20 2でもよい。 滅に有効であり、また表面層に位置する緻密な第2のプ ラズマ重合高分子膜は十分な機械的強度を有し、CMP 工程での機械的なダメージが抑制される。

[0017]

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態につい て実施例に即して図面を参照して詳細に説明する。実施 例として、有機モノマーとしてジビニルシロキサン・ビ ス・ベンゾシクロブテンモノマー(分子量:390g/ mol、以下DVS-BCBモノマーないしBCBモノ zation) 法による有機高分子膜の成長方法を説明する。 【0018】 [実施例1] 図1は、本発明のプラズマ重 合成長方法において用いられる高分子膜成膜装置の概略 の構成図である。この成膜装置は、大略、有機モノマー タンク17、液体流量指示器5、気化制御器6、キャリ アガス加熱フィルタ8、気体流量制御器7a、7b、反 応室11、配管加熱ヒータ12a、12b、冷却トラッ プ16、排気ポンプ10、洗浄溶剤タンク3から構成さ れ、その他にキャリアガス2、クリーニングガス34、 配管35~40とバルプ20~31が備えられている。 ここで、有機モノマータンク17には有機モノマー1と してDVS-BCBモノマーが満たされ、また洗浄溶剤 タンク3には、洗浄溶剤3aとしてメシチレンが貯えら れる。また、キャリアガス2、パージガス19および圧 力送出ガス4はいずれもヘリウム(He)である。クリ ーニングガス34は、SFgと酸素あるいはオゾンの混 合気体である。またCF4やC2F6などのフロロカーボ ンガスと酸素あるいはオゾンの混合気体でもよい。

くに耐熱性を向上させた高分子膜の製造方法に関するも のであるので、その後の配管洗浄プロセスなどについて は本明細書では言及しない。このため、以下に述べる実・ 施例において作動しないバルブや配管が存在する。

8

【0020】図1の成膜装置を用いたプラズマ重合高分 子膜の形成方法を説明するに当たって、まず、常温で液 体の有機モノマーをキャリアガス供給により気化させる 過程について説明する。本装置においては、気化制御器 6としてダイレクトリキッドインジェクション方式を採 10 用した。この気化制御器6では、気化制御器内に供給さ れるわずかな量の有機モノマーを加熱するだけで気化が 行われることから熱効率がよく、特にBCBモノマーの ように、飽和蒸気圧が低くかつ高温・長時間の加熱で容 易に重合反応が生じるような有機モノマーを用いる場合 には極めて好都合である。また、キャリアガス2として は、酸素および水を含有していないことが必須条件であ るが、飽和蒸気圧が低くかつ温度に敏感な有機モノマー の場合は熱伝導率が高いことが望ましい。Heは最も適 したものであるが、有機モノマーと反応しないArやN

【0021】有機モノマーの安定気化領域は、キャリア ガス2の供給速度の増加より拡大する一方、気化温度の 上昇に伴って有機モノマーの重合速度は増大し、気化器 内での重合反応が生じて気化を妨げる。すなわち、有機 モノマーの気化速度と重合速度の相対関係で決まるわけ であるが、有機モノマーの重合速度が気化速度の100 分1以下であれば実用上問題はない。 Heキャリアガス によるDVS-BCBモノマーの具体的な気化条件範囲 は、全圧2666. 4Pa (20Torr) 以下に保た マーと記す)を用いたMVP(Monomer-Vapor Polymeri 30 れた気化制御器内にキャリアガスを100sccm~3 000sccm供給し、毎分0.1g~0.01gのD VS-BCBモノマーを気化制御器に供給して100℃ から175℃の温度範囲で加熱することであり、本発明 においてはこの条件下でこのモノマーを気化する。気化 速度を非常に高速にできる場合、例えばモノマーをキャ リアガスと混合した後にエアロゾル化して気化する場合 には、気化器内部の温度はさらに高温、例えば200℃ とすることが可能である。

【0022】次に、図1に示す高分子膜成膜装置による パージガス19および圧力送出ガス4を導入し排出する 40 DVS-BCBモノマーの気化からジビニルシロキサン ・ピス・ベンゾシクロブテン高分子(以下、DVS-B CB高分子と記す) 膜成膜に至る一連のプロセスを説明 する。まず、初期状態では、気化制御器内のダイアフラ ムバルブ6a、バルブ20、21、27を"開"とし、 排気ポンプ10で、反応室11、排気配管40、廃液配 管39、気化制御器6、液体流量指示器5、気化原料供 給配管35a、35b、および有機モノマー供給配管3 6 c、36 dを真空引きする。また、配管加熱ヒータ1 2a、12bによりキャリアガス供給配管38および気 【0019】なお、本発明は、有機高分子膜の成長、と 50 化原料供給配管35a、35b、廃液配管39、排気配 管40を、有機モノマーの設定気化温度と同じかあるいは有機モノマーの重合反応が顕著(重合速度>1%/分)にならない範囲でわずかに高い温度に加熱する。例えば、DVS-BCBモノマーの気化温度を150%にした場合、配管加熱温度を170%とする。配管温度は、配管各所に設置された熱電対9a、9bによりモニターし、常に設定温度となるよう配管加熱ヒータ12a、12bを制御する。

【0023】次に、気化制御器内のダイアフラムバルブ 6aとバルブ21を"閉"、バルブ28、20を"開" とし、キャリアガス供給配管38よりキャリアガス(H e) 2を気体流量制御器7aとキャリアガス加熱フィル タ8を介して気化制御器6に供給し、さらに気化原料供 給配管35a、35bを介して反応室11に流し、排気 配管40を介して排気ポンプ10で装置外に排気する。 ここでは、気化制御器6を150℃に加熱し、またキャ リアガス加熱フィルタ8でHeガスを気化温度と同じ温 度まで加熱する。気化制御器 6 に導入するHeガスを予 め気化温度まで加熱しておくことで、温度低下による気 化したDVS-BCBモノマーの再液化を防止する。こ こで、キャリアガスの予備加熱温度も気化温度と同じに することが原則ではあるが、有機モノマーの重合反応が 顕著(重合速度>1%/分)とならない温度、例えばD VS-BCBモノマーでは175℃程度まで高くするこ とも可能である。ただし、この予備加熱温度も前記高分 子膜成膜装置に用いているバルブの耐熱温度(ここで は、例えば200℃)を超えないように設定する必要が ある。ここでは、DVS-BCBモノマーの気化温度1 50℃の気化特性曲線より、Heキャリアガス流量50 0 s c c m とした。この条件の場合、気化制御器の全圧 Pは、933. 3Pa (7Torr) であり、反応室1 1は266. 6Pa (2Torr) であった。また、反 応室11内に設置された基板加熱部15により、半導体 集積回路が形成されたシリコン基板14を400℃に加 熱した。

【0024】その後、バルブ25、23を開き、圧力送出ガス(He)4により有機モノマータンク17より、有機モノマー配管36a、36b、36cを介して液体流量指示器5にDVS-BCBモノマーを供給した。ここで、DVS-BCBモノマーの供給速度を精密に制御40しながら、気化制御器6に送る。Heキャリアガス流量500sccm、気化温度150℃の気化条件より、DVS-BCBモノマーの供給速度は0.03g/分とした。この段階では、気化制御器内のダイアフラムバルブ6aを開き、DVS-BCBモノマーはHeキャリアガスとともに、反応室11内のシャワーへッド18で分散された後、シリコン基板14上に吹き付られる。DVS-BCBモノマーを用いた場合の基板加熱温50

度は350℃以上が好ましく、より好ましくは400℃以上である。この際、基板加熱部15とシャワーヘッド18を電極とし、シャワーヘッド18にプラズマ発生高周波パワーを印加して、基板加熱部15とシャワーヘッド18間にプラズマを生成する。プラズマ発生高周波パワーの周波数を13.56MHzとした。この13.56MHzに400kHzの高周波を重畳してもよい。プラズマの持つエネルギーにより、気相でのベンゾシクロブテン中の炭素四員環の開環反応が促進され、400℃に加熱された基板表面上では、開環したDVS-BCBモノマーの重合反応を生じてDVS-BCB高分子膜である有機絶縁膜13が形成される。

【0025】プラズマ発生高周波パワーを増大させるこ とでさらに反応が促進され、成膜速度が増大するが、 2W/cm²以上のプラズマ発生高周波パワーを印 加すると、DVS-BCBモノマーそのものが分解を開 始してしまうため、プラズマ発生高周波パワーには最適 な範囲が存在する。プラズマの生成により反応が促進さ れた結果、モノマーの吸着効率が25%となった場合、 20 8インチ基板上に1μmのDVS-BCB膜を成長させ るには、約0. 12gのDVS-BCBモノマーの供給 が必要である。従って、液体流量指示器5より流速0. 03g/分のDVS-BCBモノマーを4分間供給す る。この際、排気配管40には未重合のDVS-BCB モノマーが含まれているが、水冷により20℃程度に冷 やされた冷却トラップ16にてDVS-BCBモノマー が再液化され、排気ポンプ10に入り込まない。所定量 のDVS-BCBモノマーを気化させた後、気化制御器 内のダイアフラムバルブ6aを閉じた。その後、バルブ 28を閉じてHeキャリアガス2の供給を停止し、反応 室内のシリコン基板14を取り出す。

【0026】図2~図4に、基板温度の異なるプラズマ 重合DVS-BCB膜の昇温脱離ガス分析(Temperatur e Desorption Spectrometry、以下、TDSと記す)ス ペクトルを示す。横軸は加熱温度、縦軸は計測信号強度 である。成膜時の圧力は440Pa (3. 3Tor r)、投入プラズマ発生高周波パワーは50W(0.1 W/cm^2)、である。TDSスペクトルの信号強度は計測試料サイズと膜厚に依存するため、質量数15によっ 40 て信号強度を規格化し、各試料間での信号強度を比較し た。ここでは特に質量数2(H₂)、15(CH₃)、1 8 (H₂O), 28 (C₄H₄, Si, CO), 39 (C₃ H₃)、51(C₄H₃)についてのスペクトルのみを示 す。図2 (a) に示すように、成膜温度 Ts = 300 ℃ では加熱温度150℃付近において、質量数15、3 9、51のスペクトルが検出され、膜からの脱ガスが存 在していることが分かる。ここで、成膜温度Tsとは基 板温度のことであり、実際には基板加熱部15にて計測 される温度である。

50 【0027】成膜温度Tsを300℃から、Ts=35

12

0℃、375℃、400℃と高くすると、図2(b)、 図3(c)、図3(d)に示されるように、図2(a) に見られた加熱温度150℃付近の質量数15、39、 51の脱ガスは生じなくなる。より具体的には、成膜温 度を350℃以上とすることで、加熱温度150℃付近 の脱ガス量を1000分の1未満にすることができる。 よって、成膜温度を350℃以上とすることにより、低 温での脱ガス量が減少し、耐熱性が向上されることが分 かる。また、成膜温度が高くなるほど質量数2、15、 28、39、51の各スペクトルの脱ガス開始温度が高 温側へシフトし、やはり耐熱性が向上していることが分 かる。また例えば加熱温度450℃における質量数51 の脱離ガス量は、成膜温度が350℃から400℃にな ると100分の1未満になる。同様に、加熱温度400 ℃における質量数39の脱離ガス量は、成膜温度300 ℃から400℃になると100分の1未満になる。

【0028】さらに、加熱温度200-300℃付近で 水と予想されるスペクトル(質量数18)が検出され る。図2(a)に示されたようにTs=300℃では、 質量数18のスペクトルは250℃付近にピークを示す が、 Ts=350℃においては加熱温度290℃付近に そのピークがシフトする。Ts=375℃においては2 00-300℃にかけてのブロードなピークとなりTs =400℃ではピーク強度が著しく減少している。基板 温度が高くなることによって、膜堆積過程において膜中 に取り込まれる水分量の減少や、膜の吸湿性の低下が進 んだものと考えられる。同様な傾向がTs=450℃に おいても得られている(図4(e)参照)。以上のこと から、好ましい成膜温度は350℃以上であり、より好 ましくは375℃以上、最適の成膜温度は400℃以上 であることが分かる。なお、プラズマ発生高周波パワー を印加しない場合、基板温度が350℃以上となるとD VS-BCB膜の成長速度は非常に遅くなり、実用性に 問題があった。

【0029】このように、有機モノマーに0.1W/c m^2 程度の低パワープラズマを印加して、気相中で一部有機モノマーを重合させて高分子化させることで、350 C以上に加熱された基板上に有機高分子膜の成長が実用的に可能となり、高い耐熱性を有する高分子膜を効率よく形成することができた。特に、成膜温度を400 C とすることで耐熱性400 C 以上と非常に熱安定性の高い膜が得られた。

高周波パワー50W、図6(d)は成膜圧力440Pa (3.3Torr)、プラズマ発生高周波パワー75 W、である。いずれの成膜条件下においてもほぼ同一の TDSスペクトルを示し、基板温度を400℃とすることで同様の耐熱性が得られることが分かった。

【0031】図7は本発明による高分子膜製造方法によ って得られた膜の赤外吸収スペクトルを示す図である。 基板温度はいずれも400℃で、投入プラズマ発生高周 波パワーは50Wと75W、成膜時の圧力は400Pa (3. OTorr) および440Pa (3. 3Tor r)である。いずれの成膜条件においてもモノマー構造 に起因する1470、1194cm⁻¹ (ベンゾシクロブ テン基) および985cm⁻¹ (ビニル基) にピークは観 測されず、得られた膜中にモノマー構造は残存していな い。逆に重合反応によって生じるテトラヒドロナフタレ ンに起因する1498cm⁻¹のピークがいずれの成膜条 件においても観測されており、基板温度400℃成膜に おいてBCBポリマーが得られていることが分かる。図 8は、基板温度をさらに450℃まで上げて得られたB CBポリマー膜の赤外吸収スペクトルである。ここで は、プラズマ発生高周波パワーは $0.1W/cm^2$ 、成 膜圧力は440Pa (3. 3Torr) である。いずれ の場合もDVS-BCBポリマー膜に特徴的な吸収ピー クが認められている。このように、基板温度を400℃ 以上とし、 $0.1 \text{ W}/\text{cm}^2$ 以下の低パワープラズマを 印加して有機モノマーを分解させることなくその一部を 重合化させることで、400℃の耐熱性を持ったBCB ポリマーを容易に成長させることができる。

【0032】 [実施例2] 図9は本発明による高分子膜 製造方法によって得られた膜の基板温度400℃におけ るBCB膜の比誘電率(ε)を示す。いずれのプラズマ 発生高周波パワーにおいても、高圧力ほど比誘電率が高 くなることが分かる。物質の誘電率は電子分極、イオン 分極および配向分極の各分極成分から成る。各成膜条件 下において図7、図8に示したようにFT-IR (Four ier transform infrared absorption spectroscopy: 7 ーリエ変換赤外分光)測定結果と耐熱性に大きな変化が ないため、膜構造や化学組成に大きな違いがないと認め られることから、膜密度が増加したことによって比誘電 率が高くなったものと考えられる。さらには、TOF-SIMS (Time of Flight-Secondary Ion Mass Spe ctrometry)による分析では、400Pa (3.0Tor r)で形成したDVS-BCBポリマー膜に含まれてい るテトラヒドロナフタレン基が440Pa(3. 3To rr)で形成したDVS-BCBポリマー膜においては ナフタレン基に変化している傾向が見られることから、 このような部分的化学構造の変化が比誘電率の変化に影 響しているものと考えられる。事実、400Pa(3. OTorr)で形成したDVS-BCBポリマー膜のC

 cm^2) で100 nm/min程度あったのに対して、 440Pa (3. 3Torr) で形成したポリマー膜で は20nm/min以下と機械的強度に優れた性質を有 していた。さらに、400Pa (3.0Torr)で成 膜したDVS-BCBポリマー膜にTaNバリア膜を成 長させ、1mm角にスライスした後接着テープによる剥 離テストを行ったところ25%に密着不良が認められ た。一方、440Pa (3. 3Torr) で形成したD VS-BCBポリマー膜の場合、密着不良は認められな

【0033】この物理現象を利用することで、性質の異 なるDVS-BCB積層膜を容易に得ることができる。 具体的には、基板温度を350℃以上、例えば400 ℃、プラズマ発生高周波パワーを75W(0.15W/ cm^2) として、成膜初期において成膜圧力を400Pa (3. 0 Torr) として所定厚さの第1のプラズマ 重合膜(ここでは、DVS-BCBポリマー膜)を成長 させ、その後圧力を440Pa (3.3Torr) にま で上昇させて第2のプラズマ重合膜を成長させる。この ように、成長圧力を変化させることで、相対的に低誘電 率の第1のプラズマ重合膜上に、緻密で機械的強度に富 む第2のプラズマ重合膜が積層された構造を容易に形成 することができる。この場合、第1および第2のプラズ マ重合膜は共に、DVS-BCBポリマーで化学組成は 同じで、その密度と比誘電率が異なるのである。このよ うに、本発明によれば、異なる物理的・機械的特性を有 する高分子膜を、DVS-BCBモノマーを気化させる 気化器1台備えるのみで成膜することが可能となり、装 置コストを増加させることなく2つの特長(低誘電率と 機械的強度)を兼ね備えた高分子膜の形成が可能とな る。

【0034】図10は、このようなDVS-BCBポリ マー積層膜に銅ダマシン配線を形成した場合の断面模式 図である。この多層配線は以下のようにして形成され た。酸化シリコンを主体とする第1層間絶縁膜51上 に、基板温度を400℃とし、プラズマ発生高周波パワ ーを75W(0.15W/cm²)と一定として、成膜 圧力400Pa (3. 0Torr) にて300nm厚の プラズマ重合DVS-BCBポリマー膜を第1の低誘電 率膜52aとして成長させた後、チャンパー内圧力を4 40Pa (3. 3Torr) と上昇させて第2の低誘電 率膜52aとして同じく200nm厚のプラズマ重合D VS-BCBポリマー膜を成長させて、第1配線間絶縁 膜52を形成した。その後、ドライエッチングにより第 1層間絶縁膜に埋設された導電性プラグ (図示なし) に 到達する配線溝を開設し、高周波スパッタ法でTaN 0.1/Ta₂N(20nm厚/20nm厚)の積層膜を堆 **欖して第1バリア膜53aを形成した後、700nm厚** の銅膜をMOCVD法により成長させた。N2中400 $oldsymbol{\mathbb{C}}$ でアニールを行った後、シリカ粒子を分散させたスラ 50 チャンパー内に置かれたウェハは、センターチャンバー

リーを用いて、研磨圧1.96N/cm² (0.2kg

/cm²) にてCMPを行って第1配線間絶縁膜52上 の銅膜およびバリア膜を除去して第1銅ダマシン配線5

14

3を形成した。

【0035】次に、第2層間絶縁膜54として、膜厚5 00nmのシリコン酸化膜をCVD法にて堆積し、この 第2層間絶縁膜に第1銅ダマシン配線53の表面を露出 させるビアホールを開孔した後、TaNo.1/Ta2N (20 n m 厚 / 20 n m 厚) の積層膜からなる50 n m 10 厚の第2バリア膜55aと700nm厚の銅膜を堆積し た。次に、CMPにより第2層間絶縁膜54上の銅膜お よびバリア膜を除去して銅ピアプラグ55を形成した。 その後、上記した方法と同様の方法により、第1の低誘 電率膜56aと第2の低誘電率膜56bからなる第2配 線間絶縁膜56を成膜し、この第2配線間絶縁膜56に 配線溝を開設した後、第3バリア膜57aと銅膜を堆積 した。そして、CMPにより第2配線間絶縁膜56上の バリア膜と銅膜を除去して第2銅ダマシン配線57を形 成した。このようにして作製した多層配線において、配 線間容量から求めたDVS-BCB積層膜の比誘電率は 2. 57であった。これは、第1のプラズマ重合膜の比 誘電率 (2.51)と第2のプラズマ重合膜の比誘電率 (2.68)の膜厚加重平均値とほぼ一致する値であ る。なお、上層に位置する緻密な第2のプラズマ重合膜 の存在により、CMP後のDVS-BCB積層膜の膜減

り量は30nm程度に抑制されていた。 【0036】 [実施例3] 実施例3においては、図11 に示されたクラスタ型装置を用いて、プラズマ重合DV S-BCB積層膜に引き続いて、その上に真空を破るこ 30 となく無機絶縁膜を成膜し、これをエッチング工程にお けるハードマスクとして利用する。また、CMP工程に おけるストッパーとして利用する。図11は、本実施例 において用いられるクラスタ型装置の構成を示す概略平 面図である。本装置は、真空中で各チャンバー間のウェ ハ搬送を行う真空ロポット72を備えたセンターチャン バー73を中心として、ゲートバルブA76、ゲートバ ルブB77、ゲートバルブC78、ゲートバルブD79 により仕切られた、複数の成膜リアクタ(ここではプラ ズマ重合成膜リアクタ70と無機絶縁膜成膜リアクタ7 1の2リアクタ)、ウェハロードロックチャンバーA7 4およびウェハロードロックチャンバーB75から構成 される。なお、ウェハロードロックチャンバーは1つで もよい。また、ロードロックチャンバーへ大気中でウェ ハを搬送する大気ロボットを備えていてもよい。ここ で、センターチャンバー73と成膜リアクタ70、71 は真空引きされている。

【0037】まず、大気ロボット(図示なし)によりロ . ードロックチャンバーA74に、ウェハが搬入される。 ロードロックチャンバーA74が真空に引かれた後、該

73にある真空ロボット72によりゲートバルブA76 を介してセンターチャンバーに搬送され、さらにゲート バルブB77を介して、プラズマ重合成膜リアクタ70 に搬送される。ゲートバルブBを閉じた後、プラズマ重 合成膜リアクタに於いては、前記実施例1または実施例 2に示した方法により、ウェハ上にプラズマ重合膜が形 成される。ここでプラズマ重合膜を成膜する際の基板温 度は、後の絶縁膜形成リアクタにおいて絶縁膜を成膜す る際の基板温度以上とする。リアクタを不活性ガスによ 開き、プラズマ重合膜が形成されたウェハを真空ロボッ ト72によりプラズマ重合成膜リアクタ70からセンタ ーチャンバー73に取り出し、ゲートバルブB77を閉 じる。

【0038】引き続いてゲートバルブC78を開き、真 空ロポット72により無機絶縁膜成膜リアクタ71へウ ェハを搬送する。ゲートバルブC78を閉じた後、無機 絶縁膜成膜リアクタにおいて、絶縁膜、ここではシリコ ン酸化膜を成膜する。先に述べたように、無機絶縁膜成 膜リアクタにおける絶縁膜の成膜温度はプラズマ重合膜 20 の成膜温度以下とする。ここではプラズマ重合膜を基板 温度400℃、シリコン酸化膜も基板温度400℃にて 成膜を行った。成膜リアクタを不活性ガスによりパージ し引き続き真空引きした後、ゲートバルプC78を開 き、プラズマ重合膜上にシリコン酸化膜が形成されたウ ェハを真空ロボット72により無機絶縁膜成膜リアクタ 71からセンターチャンパー73に取り出し、ゲートバ ルブC78を閉じる。次に、真空ロボット72によりセ ンターチャンパー73からゲートバルプD79を介し て、真空に引かれたロードロックチャンバーB75へウ 30 ための工程順の断面図である。トランジスタ(図示な ェハが搬送される。この後、ロードロックチャンバーB 75を大気圧に戻し、成膜を終了したウェハを大気ロボ ットにより取り出す。

【0039】ウェハのロードロックチャンバーへの搬入 ・搬出をウェハカセットごと行うこともできる。この場 合、ウェハが装填されたウェハカセットを人手若しくは 大気ロボットによりロードロックチャンバーA74に搬 入するとともに空のウェハカセットをロードロックチャ ンバーBに搬入しておく。両ロードロックチャンバーを チャンバーA内のウェハカセットから1枚のウェハを取 り出し、成膜リアクタ70、71を経由させて成膜を行 う。プラズマ重合膜とシリコン酸化膜が形成されたウェ ハを真空ロボット72によりロードロックチャンパーB 75内のウェハカセットに収容する。以下、同様にして ロードロックチャンパーA74内のウェハカセットに収 納されたウェハを1枚ずつ取り出して成膜を行い、成膜 の終了したウェハはロードロックチャンバーB75内の ウェハカセットに収納する。全てのウェハに対して成膜 が行われ、成膜済みの全ウェハがロードロックチャンバ 50 レジストをスピン塗布し、露光・現像を行って、形成す

16

-B75内のウェハカセットに収納された後、ロードロ ックチャンバーB75を大気圧に戻し、人手若しくは大 気ロボットにより成膜を終了したウェハをカセットに収 . 納した状態にて取り出す。このウェハカセットを利用す る方法によれば、プラズマ重合成膜リアクタ70におい て成膜を行いつつ、他のウェハについて無機絶縁膜成膜 リアクタ71において成膜を行うことができるから、成 膜装置の利用効率を向上させ生産性を高めることができ る。このウェハカセットを使用しない場合であっても、 りパージし引き続き真空引きした後、ゲートバルブBを 10 ロードロックチャンバー内に複数枚のウェハを収容でき るようにした場合には、同様に生産性を高めることがで

> 【0040】形成すべき配線構造によっては、プラズマ 重合膜上にシリコン酸化膜を形成した後、さらにプラズ マ重合リアクタへ搬送し直し、シリコン酸化膜上に再度 プラズマ重合膜を成膜してもよい。また、上記成膜を何 回か繰り返すことも可能である。以上のように、真空中 を連続搬送し、プラズマ重合膜と無機絶縁膜を連続成膜 することにより、各界面を大気に曝すことなく多層積層 絶縁膜を形成することが可能になる。プラズマ重合膜は 界面が大気、特に水分や酸素の影響を受けやすく、プラ ズマ重合膜成膜前後において大気に曝してしまうと界面 での膜剥離が発生しやすくなることが分かっている。ま た、絶縁耐圧の劣化や、誘電率の上昇も懸念される。本 実施例に示すように、真空搬送による連続成膜を行え は、膜剥離を防止することができると共に吸湿性や薬液 耐性を向上させることができる。

【0041】図12は、図11に示すクラスタ型装置を

用いて形成するダマシン構造配線の製造方法を説明する し) の形成されたシリコン基板 6 0 上に膜厚 1 μ m のシ リコン酸化膜からなる第1層間絶縁膜61を形成し、こ の第1層間絶縁膜61を貫いてトランジスタの拡散層と 接触するコンタクトプラグ62を形成する〔図12 (a)]。次いで、実施例2と同様に、基板温度を40 0℃とし、プラズマ発生高周波パワーを75W(0.1 **5W/cm²)と一定にし、まず圧力を400Pa** (3.0Torr)として、第1の低誘電率膜63aと なる300nm厚のプラズマ重合DVS-BCBポリマ 真空に引いた後、真空ロボット72によりロードロック 40 一膜を成長させ、続いてチャンバー内圧力を440Pa (3. 3 Torr) と上昇させて第2の低誘電率膜63 bとなる200nm厚のプラズマ重合DVS-BCBポ リマー膜を成長させて、配線間絶縁膜63を形成した。 そして、真空を破ることなくウェハを無機絶縁膜成膜リ アクタ内に装着して、基板温度390℃にてハードマス クを形成するためのシリコン酸化膜64aを50nmの 膜厚に堆積した〔図12(b)〕。シリコン酸化膜に代 えてシリコン窒化膜を形成するようにしてもよい。

【0042】その後、シリコン酸化膜64a上にフォト

べき配線パターン状に開口を有するレジスト膜65を形 成した〔図12(c)]。次に、レジスト膜65をマス クとしてシリコン酸化膜64aを選択的にエッチングし てハードマスク64を形成し、引き続きレジスト膜65 とハードマスク64をマスクとして配線間絶縁膜63を エッチングして配線溝66を形成した。ここで、エッチ ングガスにはCHFgを用いたが、これに代えてCHFg とO2 の混合ガスを用いてもよい。この場合に、エッチ ング時のラジカル成分の存在によりエッチング形状がテ ーパー状に成りやすいが、ハードマスク 6 4 が存在して 10 分子膜成長装置の概略構成図。 いることにより、良好な形状の開口得ることができる。 この配線溝66を形成するエッチング工程において、レ ジスト膜65は同時に除去される〔図12(d)〕。次 に、実施例2と同様に、高周波スパッタ法によりTaN 0.1/Ta₂N (20nm厚/20nm厚) の積層バリア 膜を成長させ、さらに700mm厚の銅膜をMOCVD 法により成長させた後、N2中にて400℃のアニール を行い、シリカ粒子を分散させたスラリーを用いて、研 磨圧1.96N/cm² (0.2kg/cm²)のCM Pによりハードマスク64上の銅膜および積層バリア膜 20 を除去して配線溝66を埋め込む銅ダマシン配線67を 形成した。このとき、ハードマスク64は研磨耐性が高 いことによりСMPの終了後にも研磨されることなく残 される。また、シリコン酸化膜64aが真空を破ること なく形成された膜であり、かつその下地層が機械的強度 が高く密着性のよい第2の低誘電率膜63bであること により、CMP工程中にハードマスク64が剥離されて しまうこともない。

17

【0043】銅ダマシン配線67を形成した後、クラス タ型装置の無機絶縁膜成膜リアクタにおいて、ハードマ スク膜64と銅ダマシン配線67との複合面上に、基板 温度を390℃として、50nm厚のシリコン窒化膜か らなる配線保護膜68を形成した〔図12(e)〕。続 いて、真空を破ることなくプラズマ重合成膜リアクタ内 に搬送し、配線間絶縁膜63と同様にして、基板温度を 400℃として、第1の低誘電率膜69aと第2の低誘 電率膜69bとからなる第2層間絶縁膜69を形成した 〔図12(f)〕。必要に応じて、第2層間絶縁膜69 上に、シリコン酸化膜やシリコン窒化膜などのハードマ スク形成材料層を形成してもよい。この後、第2の層間 40 クラスタ型成膜装置の概略構成図。 絶縁膜69と配線保護膜68を選択的にエッチングし て、銅ダマシン配線67の表面を露出させるビアホール を開孔し、導電性膜の堆積とCMPにより導電性プラグ を形成する。以上の工程を繰り返すことにより、高い耐 熱性と低い誘電率と高い機械的強度を兼ね備えた高分子 膜を用いた多層配線構造を得ることができる。

[0044]

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、プラズ マ雰囲気中にて成膜温度を350℃以上の高温にして、 ベンゾシクロブテン高分子膜を形成するものであるの

で、実用化が可能な成膜速度にて高耐熱性の低誘電率高 分子膜を得ることができる。また、成膜の途中において チャンバー内の圧力を高くする実施例によれば、低誘電 率のプラズマ重合高分子膜上に緻密で機械強度および密 着性の大きいプラズマ重合高分子膜を容易に積層するこ とができ、低誘電率とCMP耐性とを兼ね備えた配線間 ・層間絶縁膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第1の実施例において用いられる高

【図2】 本発明による第1の実施例による高分子膜製 造方法によって得られたDVS-BCBポリマー膜のT ・ DS (昇温脱離ガス分析) スペクトル図 (その1)。

【図3】 本発明による第1の実施例による高分子膜製 造方法によって得られたDVS-BCBポリマー膜のT DSスペクトル図(その2)。

【図4】 本発明による第1の実施例による高分子膜製 造方法によって得られたDVS-BCBポリマー膜のT DSスペクトル図(その3)。

【図5】 本発明による第1の実施例によって得られた DVS-BCBポリマー膜の、投入RF電力と成膜圧力 の変化に伴う膜質の変化を検討するためのTDSスペク トル図(その1)。

【図6】 本発明による第1の実施例によって得られた DVS-BCBポリマー膜の、投入RF電力と成膜圧力 の変化に伴う膜質の変化を検討するためのTDSスペク トル図(その2)。

【図7】 本発明による第1の実施例によって得られた DVS-BCBポリマー膜の赤外吸収スペクトル図(そ 30 O1).

【図8】 本発明による第1の実施例によって得られた DVS-BCBポリマー膜の赤外吸収スペクトル図(そ o2).

【図9】 本発明による第2の実施例によって得られた DVS-BCBポリマー膜の比誘電率と、成膜時の投入 RF電力条件/圧力条件との関係を示すグラフ。

【図10】 本発明による第2の実施例の多層配線構造 形成過程を説明するための断面図。

【図11】 本発明の第3の実施例において用いられる

【図12】 本発明の第3の実施例の多層配線構造形成 過程を示す工程順の断面図。

【図13】 従来の高分子膜成長装置の概略構成図。

【図14】 従来の多層配線構造を示す断面図。

【符号の説明】

1 有機モノマー

la 気体化有機モノマー

2 キャリアガス

3 洗浄溶剤タンク

50 3 a 洗浄溶剤

4	H.	ת	送出	†i	ス

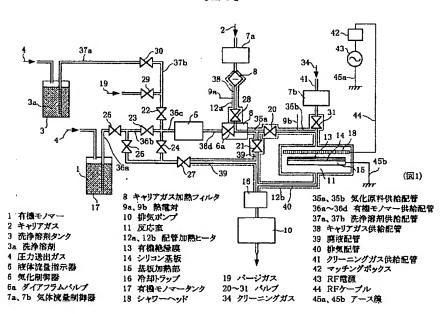
- 5 液体流量指示器
- 6 気化制御器
- 6a ダイアフラムバルブ
- 7a、7b 気体流量制御器
- 8 キャリアガス加熱フィルタ
- 9a、9b 熱電対
- 10 排気ポンプ
- 11 反応室
- 12a、12b 配管加熱ヒータ
- 13 有機絶縁膜
- 14 シリコン基板
- 15 基板加熱部
- 16 冷却トラップ
- 17 有機モノマータンク
- 18 シャワーヘッド
- 19 パージガス
- 20~31 バルブ
- 34 クリーニングガス
- 35a、35b 気化原料供給配管
- 36a~36d 有機モノマー供給配管
- 37a、37b 洗浄溶剤供給配管
- 38 キャリアガス供給配管
- 39 廃液配管
- 40 排気配管
- 41 クリーニングガス供給配管
- 42 マッチングボックス
- 43 RF電源
- 44 RFケーブル
- 45a、45b アース線
- 51 第1層間絶縁膜
- 52 第1配線間絶縁膜
- 52a 第1の低誘電率膜
- 52b 第2の低誘電率膜
- 53 第1銅ダマシン配線
- 53a 第1パリア膜
- 54 第2層間絶縁膜
- 55 銅ビアプラグ
- 55a 第2バリア膜
- 56 第2配線間絶線膜
- 56a 第1の低誘電率膜
- 56b 第2の低誘電率膜
- 57 第2銅ダマシン配線

- 57a 第3バリア膜
- 60 シリコン基板
- 61 第1層間絶縁膜
- .62 導電性プラグ
- 63 配線間絶縁膜
- 63a 第1の低誘電率膜
- 63b 第2の低誘電率膜
- 64 ハードマスク
- 64a シリコン酸化膜
- 10 65 レジスト膜
 - 66 配線溝
 - 67 銅ダマシン配線
 - 68 配線保護膜
 - 69 第2層間絶縁膜
 - 69a 第1の低誘電率膜
 - 69b 第2の低誘電率膜
 - 70 プラズマ重合成膜リアクタ
 - 71 無機絶縁膜成膜リアクタ
 - 72 真空ロボット
- 20 73 センターチャンバー
 - 74 ロードロックチャンバーA
 - 75 ロードロックチャンバーB
 - 76 ゲートバルブA
 - 77 ゲートバルブB
 - 78 ゲートバルブC
 - 79 ゲートバルプD
 - 80 排気ポンプ
 - 8 1 反応室
 - 82 有機高分子膜
- 30 83 半導体基板
 - 84 基板加熱部
 - 85 気化器
 - 86 気化原料配管
 - 91 第1層間絶縁膜
 - 92 第1配線間絶縁膜

 - 93 第1銅ダマシン配線
 - 93a 第1バリア膜 94 第2層間絶縁膜

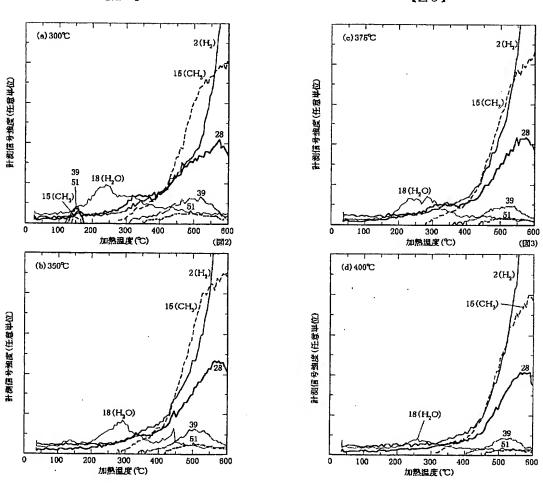
 - 95 銅ビアプラグ
- 40 95a 第2バリア膜
 - 96 第2配線間絶縁膜
 - 97 第2銅ダマシン配線
 - 97a 第3バリア膜

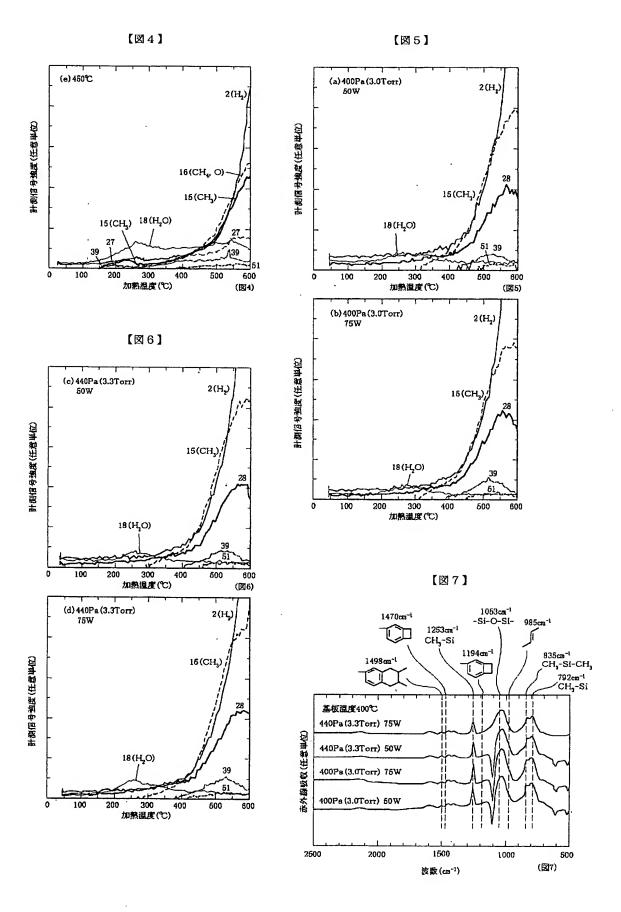
【図1】



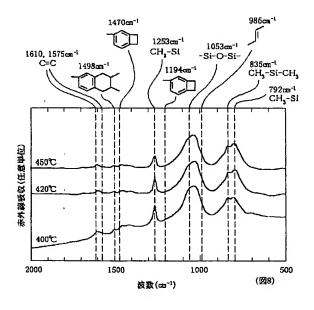
【図2】

[図3]

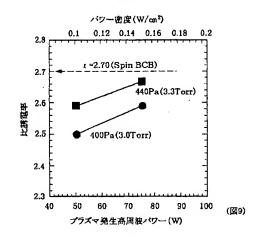




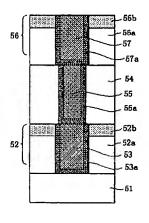
[図8]



[図9]



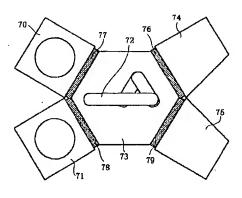
【図10】



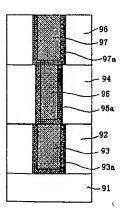
51 第1層間絶縁膜 52 第1配線間絶縁膜 52a 第1の低調電率膜 52b 第2の低調電率膜 53 第1頭ダマシン配線 53a 第1パリア膜 54 第2層間絶縁膜 58 銅ピアプラグ 55a 第2パリア膜 56 第2配線問絶縁膜 56a 第1の低時電率膜 58b 第2の低誘電率膜 57 第2銅ダマシン配線 57a 第3パリア膜

(図10)

[図11]



【図14】



- 91 第1層開絶緑膜 92 第1配線開絶緑膜 93 第1個ダマシン配線 93a 第1パリア膜 94 第2層間絶縁膜 95 銀ピアプラグ 95a 第2パリア膜 96 第2配線開絶緑膜 97 第2個ダマシン配線 97a 第3パリア膜
 - (図14)

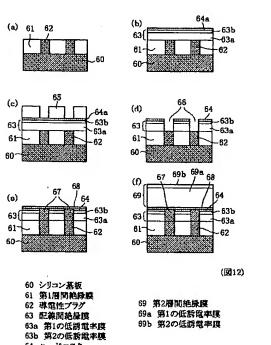
- 70 プラズマ重合成膜リアクタ71 無機絶録膜成膜リアクタ72 真空ロボット

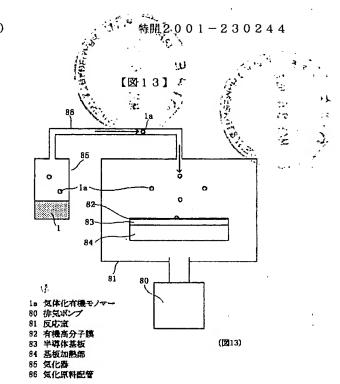
- 73 センターチャンパー
- 74 ロードロックチャンパーA
- 75 ロードロックチャンパーB
- 76 ゲートパルプA 77 ゲートパルプB 78 ゲートパルプC

- 79 ゲートバルプロ

(図11)







- 64a シリコン酸化膜
- 65 レジスト膜 68 配線構 67 倒ダマシン配線
- 68 配募保護膜

フロントページの続き

(72) 発明者 林 喜宏

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株 式会社内

69a 第1の低誘電率膜 69b 第2の低誘電率膜

Fターム(参考) 4G075 AA24 AA30 AA32 AA62.BA10

BD14 CA02 CA05 CA25 CA47

CA51

4J032 CA12 CA32 CE14 CE22 CE24

CG00

5F033 HHI1 HH32 JJ11 JJ32 KK01

KK11 KK32 MM01 MM12 MM13

NNO6 NNO7 PP11 PP15 QQ09

QQ37 QQ48 QQ98 RR04 RR21

SS11 SS15 TT04 WW03 WW07

XX12 XX24

5F058 AA04 AA08 AA10 AC10 AF02

AHO1 AHO2 BF39 BG01 BG02

BG03 BH20